

9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12) **Offenlegungsschrift**
11) **DE 32 05 289 A 1**

61) Int. Cl. 3:
C 08 J 9/28
B 01 D 13/04

21) Aktenzeichen: P 32 05 289.8
22) Anmeldetag: 15. 2. 82
43) Offenlegungstag: 25. 8. 83

DE 32 05 289 A 1

71) Anmelder:

Akzo GmbH, 5600 Wuppertal, DE

72) Erfinder:

Josefiak, Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 8751
Kleinwallstadt, DE; Wechs, Friedrich, 8761 Wörth,
DE

56) Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS	30 49 557
US	37 52 784
US	36 07 793
US	33 08 073

Behördeneigentlich

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64) Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern mit einstellbarem Gesamtporenvolumen, einstellbarer Porengröße und einstellbarer Porenwandung

Poröse Körper, insbesondere Membranen in Form von Hohlfasern, werden hergestellt durch Erwärmen eines Polymers über die obere kritische Temperatur (T_c) in einem Gemisch zweier, bei der Lösetemperatur flüssigen und mischbaren Verbindungen A und B, wobei das eingesetzte Gemisch Polymerverbindungen A und B im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist, die Verbindung A ein Lösemittel für das Polymer ist und die Verbindung B, welche vorzugsweise ein Nichtlösemittel oder ein Quellmittel für das Polymer ist, die Phasentrennungstemperatur einer Lösung, bestehend aus dem Polymer und der Verbindung A heraufsetzt. Nach der Erstarrung werden die Komponenten A und/oder B gegebenenfalls extrahiert. Durch Einsatz nicht toxischer Stoffe wie z.B. Speiseöle als Verbindung A und Rizinusöl als Verbindung B werden Körper erhalten, die nicht toxisch sind und bedenkenlos auf medizinischem Gebiet und in der Lebensmittelindustrie u.dgl. eingesetzt werden können. (32 05 289)

A3GW32006

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern mit einstellbarem Gesamtporenvolumen, einstellbarer Porengröße und einstellbarer Porenwandung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer durch Erwärmen über die obere kritische Temperatur T_c in einem Gemisch zweier, bei der Lösetemperatur flüssigen und mischbaren Verbindungen A und B löst, wobei das eingesetzte Gemisch Polymer, Verbindungen A und B im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist, die Verbindung A ein Lösemittel für das Polymer ist und die Verbindung B die Phasentrennungstemperatur einer Lösung, bestehend aus dem Polymer und der Verbindung A, heraufsetzt, die Lösung gegebenenfalls formt und durch Abkühlen zur Entmischung und Erstarrung bringt und die Komponenten A und/oder B gegebenenfalls extrahiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung B einen Nichtlöser für das Polymer verwendet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung B verwendet, deren Lösetemperatur in Bezug auf das Polymer mindestens 50°C höher liegt als die Lösetemperatur der Verbindung A in Bezug auf das Polymer.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung B verwendet, deren Lösetemperatur in Bezug auf das Polymer um mindestens 100°C höher liegt als die Lösetemperatur der Verbindung A in Bezug auf das Polymer.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung B ein Quellmittel für das Polymer verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer und eine Verbindung A verwendet, die ein System bilden, das im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Polyolefine verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer Polypropylen verwendet.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung A Speiseöle oder Speisefette verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung B eine mit Speiseölen oder Speisefetten mischbare Verbindung verwendet, die ein Nichtlöser für das Polymer ist oder dessen Lösefähigkeit für das Polymer erheblich geringer ist als das von Speiseölen oder Speisefetten.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung B Rizinusöl verwendet.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung A Sojaöl verwendet.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung A Palmkernöl verwendet.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung zu Membranen in Form von Hohlfasern formt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1-13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung zu Membranen in Form von Flachfolien formt.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung in ein Spinnrohr extrudiert, das die Flüssigkeit A als Badflüssigkeit enthält, wobei die Badflüssigkeit im Spinnrohr eine Temperatur unterhalb der Phasentrennungstemperatur besitzt und die Membran und die Flüssigkeit A in gleiche Richtung mit etwa gleicher oder nur geringfügig unterschiedlicher linearer Geschwindigkeit durch das Spinnrohr geführt wird, die Membran sodann unter geringer Spannung aus dem Spinnrohr abzieht und die gebildete Hohlfaserstruktur nach ihrer Verfestigung mit einem Lösungsmittel gegebenenfalls extrahiert.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung in ein Spinnrohr extrudiert, welches als Badflüssigkeit ein Gemisch von A und B in den gleichen relativen Mengenverhältnissen wie in der extrudierten Lösung vorhanden, enthält, wobei die Badflüssigkeit im Spinnrohr eine Temperatur unterhalb der Phasentrennungstemperatur besitzt und die Membran und die Badflüssigkeit in gleicher Richtung mit etwa gleicher oder nur geringfügig unterschiedlicher linearer Geschwindigkeit durch das Spinnrohr geführt wird, die Membran sodann unter geringer Spannung aus dem Spinnrohr abzieht und die gebildete Hohl-faserstruktur nach ihrer Verfestigung mit einem Lösungsmittel extrahiert.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen Austrittsfläche der verwendeten Hohl-faserdüse und der Flüssigkeitsoberfläche im Spinnrohr einen Luftspalt einhält.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Verbindung A zusätzlich ein oder mehrere weitere Lösungsmittel enthält und die Verbindung B in Mischung mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt wird.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 90 Gew.-% Polymer in 10 bis 95 Gew.-% des Gemisches aus den flüssigen Verbindungen A und B löst.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man 15 bis 30 Gew.-% Polymer in 85 bis 70 Gew.-% des Gemisches aus den flüssigen Verbindungen A und B löst.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus A und B aus 60 bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels für das Polymer und 10 bis 40 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels bzw. Quellmittels für das Polymer besteht.

15.09.83

- 6 -

A3GW32006

Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern
mit einstellbarem Gesamtporenvolumen, einstell-
barer Porengröße und einstellbarer Porenwandung

A k z o GmbH

Wuppertal

* * *

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von geformten und ungeformten Körpern mit poröser Struktur, wie Fäden, Folien, Schläuchen, Stangen, Profilen, Pulvern u.dgl., insbesondere aber von Membranen in Form von Hohlfasern mit einstellbarem Gesamtporenvolumen, einstellbarer Porengröße und einstellbarer Porenwandung.

Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern, wobei unter porös sowohl eine makroporöse als auch eine mikroporöse Struktur bzw. Mischformen der beiden zu verstehen sind, werden bereits in der DE-OS 2 737 745 beschrieben. Dort werden zahlreiche Polymere und Flüssigkeiten angegeben, die aus einer homogenen Lösung nach bestimmten Verfahren zu Formkörpern mit interessanten Eigenschaften verarbeitet werden können. Dabei wird für ein bestimmtes Polymer oder eine Polymerkombination jeweils ein spezielles Lösungsmittel eingesetzt.

- 7 -

13.03.82

Nach diesem Verfahren lassen sich vor allen Dingen Formkörper mit einstellbarem Gesamtporenvolumen herstellen. Durch Verändern des Polymeranteils in der Lösung ist es möglich, den Porenvolumenanteil im fertigen Formkörper innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Schwierigkeiten bereitet es jedoch, gleichzeitig auch die Porengröße auf einen gewünschten Wert einzustellen, denn mit zunehmendem Porenvolumenanteil nimmt gleichzeitig auch die Größe der einzelnen Poren zu. Es ist zwar möglich, in einem gewissen Maße durch Verändern der Abkühlbedingungen die Porengröße zu steuern, jedoch sind dem erhebliche Grenzen gesetzt, einmal weil der Abkühlprozeß häufig sehr schlecht kontrolliert werden kann, zum anderen treten auch Schwierigkeiten bei der Verformung zu Formkörpern auf, wenn man in mehr oder weniger hohem Maße von bestimmten Abkühlbedingungen abweicht. So kann bei sehr langsamer Abkühlung die Form nicht beigehalten werden, bei zu schneller Abkühlung kommt es zu Schwierigkeiten am Ausgang des zur Formung verwendeten Werkzeuges wie Hohlfaserdüsen u.dgl.

Ein weiterer Nachteil des in dieser Offenlegungsschrift beschriebenen Verfahrens ist, daß ein beachtlicher Teil der dort empfohlenen Flüssigkeiten mehr oder weniger toxisch ist, so daß der Aufwand beim Extrahieren der toxischen Flüssigkeit nach Verfestigung des Formkörpers sehr hoch ist, insbesondere, wenn die Formkörper auf medizinischen Gebieten, in der pharmazeutischen Industrie, in der Lebensmittelindustrie u.ä. eingesetzt werden sollen.

Ähnliche Probleme, wie sie oben geschildert werden, können auch bei Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 833 493 und in der deutschen Patentanmeldung, Aktenzeichen P 30 26 718.6-41, vom 15.7.1980 beschrieben werden, auftreten.

15.09.82

Obwohl bereits zahlreiche Verfahren bekannt sind, mit denen man Körper mit poröser Struktur gewinnen kann, besteht deshalb noch ein Bedürfnis nach verbesserten Verfahren, die zu Produkten mit guten und verbesserten Eigenschaften führen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es auf einfache Weise möglich ist, geformte und ungeformte Körper mit poröser Struktur und einstellbarem Gesamtporenvolumen, einstellbarer Porengröße und einstellbarer Porenwandung herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist ferner ein Verfahren, mit dem diese Eigenschaften reproduzierbar erhältlich sind, das eine große Prozeßsicherheit bietet und das zu Körpern führt, die auf dem Gebiet der Medizin, der Pharmazie und der Lebensmittelindustrie und ähnlichem bedenkenlos eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eben erwähnten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Polymer durch Erwärmen über die obere kritische Temperatur T_c in einem Gemisch zweier, bei der Lösetemperatur flüssigen und mischbaren Verbindungen A und B löst, wobei das eingesetzte Gemisch Polymer, Verbindungen A und B im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist, die Verbindung A ein Lösemittel für das Polymer ist und die Verbindung B die Phasentrennungstemperatur einer Lösung, bestehend aus dem Polymer und der Verbindung A, heraufsetzt, die Lösung gegebenenfalls formt und durch Abkühlen zur Entmischung und Erstarrung bringt und die Komponenten A und/oder B gegebenenfalls extrahiert.

Als Verbindung B kann ein Nichtlöser für das Polymer verwendet werden. Es ist auch möglich, eine Verbindung B zu verwenden, die das Polymer zwar löst, dessen Lösetemperatur in Bezug auf das Polymer jedoch mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 100°C höher liegt als die Lösetemperatur der Verbindung A in Bezug auf das Polymer. Die Verbindung B kann auch ein Quellmittel für das Polymer sein.

In einer besonders zweckmäßigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein Polymer und eine Verbindung A verwendet, die ein binäres System bilden, das im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist. Als Polymer sind Polyolefine, insbesondere Polypropylen sehr geeignet. Für Polyolefine wie Polypropylen werden als Verbindung A vorzugsweise Speiseöle oder Speisefette verwendet. Als Verbindung B kann dabei eine mit Speiseölen oder Speisefetten mischbare Verbindung verwendet werden, die ein Nichtlöser für das Polymer ist oder dessen Lösefähigkeit für das Polymer erheblich geringer ist als das von Speiseölen oder Speisefetten. Hier ist Rizinusöl als Verbindung B besonders geeignet, Zweckmäßige Verbindungen A sind Sojaöl, Palmkernöl. Die Lösung wird vorzugsweise zu Membranen in Form von Hohlfasern oder Flachfolien geformt. Ein sehr geeignetes Verfahren zur Herstellung von Hohlfasermembranen besteht darin, daß man die Lösung in ein Spinnrohr extrudiert, das die Flüssigkeit A als Badflüssigkeit enthält, wobei die Badflüssigkeit im Spinnrohr eine Temperatur unterhalb der Phasentrennungstemperatur besitzt und die Membran und die Flüssigkeit A in gleiche Richtung mit etwa gleicher oder nur geringfügig unterschiedlicher linearer Geschwindigkeit durch das Spinnrohr geführt wird, die Membran sodann unter geringer Spannung aus dem Spinnrohr abzieht und die gebildete Hohlfaserstruktur nach ihrer Verfestigung mit einem Lösungsmittel gegebenenfalls extrahiert. Ein weiteres zweckmäßiges

Verfahren besteht darin, daß man die Lösung in ein Spinnrohr extrudiert, welches als Badflüssigkeit ein Gemisch von A und B in den gleichen relativen Mengenverhältnissen wie in der extrudierten Lösung vorhanden, enthält, wobei die Badflüssigkeit im Spinnrohr eine Temperatur unterhalb der Phasentrennungstemperatur besitzt und die Membran und die Badflüssigkeit in gleicher Richtung mit etwa gleicher oder nur geringfügig unterschiedlicher linearer Geschwindigkeit durch das Spinnrohr geführt wird, die Membran sodann unter geringer Spannung aus dem Spinnrohr abzieht und die gebildete Hohlfaserstruktur nach ihrer Verfestigung mit einem Lösungsmittel extrahiert.

Es hat sich in vielen Fällen als zweckmäßig erwiesen, daß man zwischen Austrittsfläche der verwendeten Hohlfaserdüse und der Flüssigkeitsoberfläche im Spinnrohr einen Luftspalt einhält.

Die flüssige Verbindung A kann zusätzlich mit ein oder mehreren weiteren Flüssigkeiten, insbesondere weiteren Lösungsmitteln verschnitten sein; auch die Verbindung B kann in Mischung mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren mit etwa 5 bis 90 Gew.-% Polymer, das in 10 bis 95 Gew.-% eines Gemisches aus den flüssigen Verbindungen A und B gelöst ist, durchzuführen. Vorzugsweise verwendet man eine Lösung, die 15 bis 30 Gew.-% Polymer und 85 bis 70 Gew.-% des Gemisches aus den flüssigen Verbindungen A und B enthält. Das Gemisch aus A und B setzt sich zweckmäßigerweise aus 60 bis 90 Gew.-% eines Lösungsmittels für das Polymer und 10 bis 40 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels bzw. Quellmittels für das Polymer zusammen.

Unter porösen Körpern sind im Rahmen der Erfindung geformte und nicht geformte Körper zu verstehen, wie Fasern, Hohlfasern, Rohre, Schläuche, Stäbe, Stangen oder sonstige Profilkörper, Blöcke, auch pulverförmige Körper usw., die Poren enthalten. Dabei kann es sich um sogenannte Makroporen oder Mikroporen oder um beide Formen handeln.

Unter Poren sind im Rahmen der Erfindung Hohlräume zu verstehen, die sich sowohl im Inneren des Körpers als auch auf der Oberfläche befinden können. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Hohlräume geschlossen sind, Öffnungen aufweisen, z.B. an der Oberfläche des Körpers oder weil sie eine oder mehrere Verbindungen zur nächsten Pore aufweisen. Auch die Hohlräume, welche einzelne Hohlräume miteinander verbinden und in ihren Dimensionen häufig von den Hohlräumen, welche sie verbinden, abweichen, werden als Poren bezeichnet. Dabei können die Poren eine beliebige Geometrie aufweisen, z.B. als längliche, zylindrische oder rundliche Hohlräume vorliegen oder auch Hohlräume mit mehr oder weniger unregelmäßiger Gestalt sein. Als Radius einer Pore bzw. eines Hohlraums ist der Radius einer äquivalenten Hohlkugel mit gleichem Volumen wie der Hohlraum zu verstehen.

Da der Begriff "Mikroporen" in der Literatur nicht einheitlich gebraucht wird und somit die Grenzen zwischen Mikroporen und sonstigen Poren nicht genau an Hand einer allgemein gültigen Definition erläutert werden können, soll im Rahmen der Erfindung unter Mikropore ein Hohlraum mit einem Radius von höchstens 30 nm verstanden werden.

Makroporen sind Hohlräume im Sinne der obengenannten Definition, deren Radius über 30 nm liegt.

Unter Lösungsmittel für das Polymer ist eine Verbindung A

zu verstehen, in der das Polymer bei Erwärmen bis höchstens zum Siedepunkt des Lösungsmittels zu einer homogenen Lösung vollständig gelöst wird. Es versteht sich von selbst, daß man zur Überprüfung, ob das Polymer in dem Lösungsmittel löslich ist, nicht mit zu hohen Konzentrationen des Polymers arbeitet, da bei solchen Konzentrationen wegen der hohen Viskosität häufig nicht mehr festgestellt werden kann, ob eine tatsächlich homogene Lösung vorliegt. Es ist deshalb vorteilhaft, das Lösevermögen des Lösungsmittels mit etwa 10 % Polymer zu untersuchen. Häufig weisen diese Lösungsmittel bei Raumtemperatur kein oder nur sehr geringes Lösungsvermögen für das Polymer auf.

Unter Nichtlösungsmittel für das Polymer ist eine Verbindung B zu verstehen, welche das Polymer beim Erwärmen bis höchstens zum Siedepunkt der Verbindung B nicht zu einer homogenen Lösung auflöst. Bevorzugt handelt es sich dabei um Verbindungen, in welchen unter den angegebenen Bedingungen das Polymer völlig unlöslich ist oder nur angequollen wird.

Unter Quellmittel, welches unter den oben angegebenen Bedingungen das Polymer zum Quellen bringt, ist im Rahmen der Erfindung eine Flüssigkeit zu verstehen, die vom Polymer zwar merklich aufgenommen wird ohne das es dabei jedoch zur Bildung einer einzigen Phase kommt. Ein Nichtlöser hingegen wird vom Polymer auch bei höheren Temperaturen nicht oder nur in ganz geringem Maße aufgenommen.

In einigen Fällen ist es auch möglich eine Verbindung B zu verwenden, die in der Lage ist, das Polymer zu lösen, wobei diese Verbindung B jedoch eine erheblich reduzierte Löslichkeit für das Polymer aufweist, verglichen mit der Verbindung A; so z.B., daß man zum Lösen entsprechender

Mengen Polymer eine erheblich höhere Temperatur aufwenden muß als beim Einsatz des Lösungsmittels A.

Die Verbindung A und das Polymer bilden, wie aus den obenstehenden Angaben hervorgeht, im flüssigen Aggregatzustand zumindestens einen Bereich, in dem das System als homogene Lösung vorliegt, d.h. im flüssigen Aggregatzustand eine einzige einheitliche Phase bildet.

Wird eine solche Lösung abgekühlt, können dabei verschiedene Vorgänge auftreten. Einmal ist es möglich, daß je nach gewählter Verbindung A zunächst eine Entmischung flüssig/flüssig auftritt, wobei im Gleichgewichtszustand zwei flüssige Phasen nebeneinander liegen. Bei weiterer Abkühlung kommt es zu einem drastischen Anstieg der Viskosität der polymerreichen Phase, so daß sie schon vor der eigentlichen Erstarrung kaum mehr beweglich sein kann. Bei noch weiterer Abkühlung kommt es zur Ausbildung einer oder mehrerer festen Phasen, die amorph oder kristallin sein können. Gegebenenfalls koexistieren über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche feste Phase und flüssige Phase oder flüssige Phasen. Bei anderen Arten von Systemen tritt beim Abkühlen keine Phasentrennung flüssig/flüssig auf, sondern es bildet sich sofort eine feste Phase. Diese dem Fachmann an sich bekannten Vorgänge lassen sich durch Zustandsdiagramme darstellen. Zustandsdiagramme dieser Art werden beispielsweise in Sowjetische Beiträge "Faserforschung, Textiltechnik" 1967 (4) 118-22 "Über die Klassifizierung von Polymerlösungsmitteln" von S.P. Papkoff und S.G. Eftimova angegeben (s. insbesondere Bild 2, Typ A II). Auch in einschlägigen Werken über Physikalische Chemie sind entsprechende Zustandsdiagramme zu finden.

Die eingesetzten Zusammensetzungen aus Polymer und Gemisch A

und B müssen gemeinsam in eine einzige homogene flüssige Phase überführbar sein und eine obere kritische Entmischungstemperatur aufweisen, unterhalb derer eine Phasentrennung in zwei flüssige Phasen auftritt. Diese kritische Entmischungstemperatur T_c liegt höher als die Phasentrennungstemperatur einer Lösung, die gleiche Anteile Polymer und als Flüssigkeit jedoch nur die Verbindung A enthält.

Es wurde überraschend gefunden, daß man durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Verbindung B die Porengröße der erhaltenen porösen Strukturen steuern kann. Voraussetzung dafür ist, daß die Verbindung B, wenn sie zu einem System bestehend aus Polymer und flüssiger Verbindung A hinzugegeben wird, die Phasentrennungstemperatur heraufsetzt. Dies bedeutet z.B. bei Systemen Polymer/A mit Mischungslücke im flüssigen Aggregatzustand, daß durch den Zusatz der Verbindung B die kritische Temperatur T_{c1} heraufgesetzt wird.

Für Systeme Polymer und Verbindung A, die im flüssigen Aggregatzustand keine Mischungslücke aufweisen, wird erfindungsgemäß durch den Zusatz von B ein System geschaffen, das im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist. Vorzugsweise lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Gemische verarbeiten, bei denen das Polymer und die Verbindung A bereits ein System bilden, das im flüssigen Aggregatzustand eine Mischungslücke aufweist. Als Polymer lassen sich insbesondere Polyolefine wie vorzugsweise Polypropylen und Polyäthylen einsetzen; auch Polymere auf der Basis von Acrylaten wie Methylacrylat, Methylmetacrylat, Vinylverbindungen wie Vinylchlorid und Vinylacetat und Copolymere der erwähnten Monomeren verarbeiten. Auch Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polycarbonate u.dgl. lassen sich zu porösen Körpern gemäß der Erfindung verarbeiten.

Lösungsmittel, welche die Funktion der Erfindung A in Bezug auf das eingesetzte Polymer übernehmen können, werden z.B. in der bereits zitierten DE-OS 2 737 745 erwähnt. Selbstverständlich ist es möglich, auch andere geeignete Lösungsmittel einzusetzen.

Für Polyolefine insbesondere für Polypropylen können die Funktion der Verbindung A, insbesondere Speisefette und Speiseöle, vorzugsweise solche auf pflanzlicher Basis übernehmen. Dabei sind zu erwähnen Sojaöl, Palmkernöl, Traubenkernöl, Erdnuß-, Sonnenblumen-, Mais-, Palm-, Sesam-, Saflor-, Olivenöle usw. und pflanzliche Fette wie Kokosfett, Palmkernfett. Auch durch Hydrierung gehärtete Fette können eingesetzt werden.

Als Nichtlösungsmittel im Hinblick auf Polyolefine seien erwähnt Rizinusöl, Glycerindiacetat und -triacetat, Polyäthylenglykol, Leinöl.

In bestimmten Fällen ist es sogar möglich, für B eine Verbindung zu nehmen, die zwar das Polymer bei höheren Temperaturen zu lösen vermag, dessen Lösetemperatur jedoch mindestens 50, vorzugsweise 100°C höher liegt als die der Verbindung A. Eine solche bevorzugte Zusammensetzung stellt das System Polyäthylen/Isopropylmyristat/Sojaöl dar. In einer anderen Zusammensetzung, nämlich Polyäthylen/Sojaöl/Rizinusöl, die ebenfalls im Rahmen der Erfindung geeignet ist, übernimmt das Sojaöl die Funktion der Verbindung A, wogegen sie bei dem vorherigen Beispiel die Funktion der Verbindung B übernimmt. So ist es möglich, je nach der ausgewählten Zusammensetzung, ein und dieselbe Flüssigkeit einmal als Verbindung A, einmal als Verbindung B einzusetzen.

Brauchbare Zusammensetzungen Polymer/Verbindung A/Verbindung B

werden in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei ist ersichtlich, daß ein und dieselbe Verbindung in bestimmten Fällen sowohl als Verbindung A als auch als Verbindung B auftritt.

Tabelle

Polymer	Verbindung A (Löser)	Verbindung B
Polypropylen	Sojaöl	Rizinusöl
	Palmkernöl	Rizinusöl
	Sojaöl	Leinöl
	Palmkernöl	Polyäthylenglykol
	Traubenkernöl	Polyäthylenglykol
	Sojaöl	Polyäthylenglykol
	Sojaöl	Glycerindiacetat
	Sojaöl	Glycerintriacetat
	Palmkernöl	Glycerintriacetat
	Erdnußöl	Rizinusöl
	Sonnenblumenöl	Rizinusöl
	Maisöl	Rizinusöl
	Palmöl	Rizinusöl
	Sesamöl	Rizinusöl
	Safloröl	Rizinusöl
	Kokosfett	Rizinusöl
	Schweinefett	Rizinusöl
	Gänsefett	Rizinusöl
	Paraffinöl	Rizinusöl
	Stearylalkohol	Polyäthylenglykol 200
	Isopropylmyristat	Rizinusöl
	Decanol	Polyäthylenglykol 200
	NN-Bis-(2-hydroxy-äthyl)-hexadecylamin	Rizinusöl

Hochdruckpoly- äthylen	Sojaöl	Rizinusöl
	Palmkernöl	Rizinusöl
	Isopropylmyristat	Rizinusöl
	Isopropylmyristat	Sojaöl
Polyamid 6 und 66	Äthylenglykol	Glycerin
	Äthylenglykol	Polyäthylenglykol
	Glycerin	Polyäthylenglykol 600
	Caprolactam	Polyäthylenglykol 600
	Butyrolacton	Polyäthylenglykol 200
Copolyamid auf Basis ε-Caprolactam Hexamethylendiamin- adipinsäure	Glycerin	Polyäthylenglykol 600
	Caprolactam	Polyäthylenglykol 600
	Butyrolacton	Polyäthylenglykol 200
Copolyamid auf Basis 20 % Hexamethylendiamin- adipinsäure 80 % ε-Caprolactam	Äthanol	Wasser
	Äthylenglykol	Wasser
Polymethyl- metacrylat	Polyäthylenglykol	Äthylenglykol
	Butyrolacton	Wasser
Copolymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat	Äthylglykolacetat	Wasser
	Dimethylformamid	Äthylenglykol
Polyurethan	Butyrolacton	Glycerin
Polycarbonat	Butyrolacton	Glycerin

Die Auswahl weiterer geeigneter Kombinationen, insbesondere geeigneter Verbindungen B bereitet an Hand der gegebenen allgemeinen Kriterien keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Die Herstellung der porösen Körper aus den Lösungen Polymer/Verbindung A/Verbindung B läßt sich nach an sich bekannten Methoden durchführen. Dabei können übliche Formwerkzeuge wie Breitschlitzdüsen, profilierte Düsen, Ringschlitzdüsen, Hohlfaserdüsen und dergleichen verwendet werden.

Es war besonders überraschend, daß es gemäß der Erfindung möglich ist, Körper der verschiedensten Formen mit einstellbarem Porenvolumen und einstellbarer Größe sowie Porenwandung herzustellen. Dabei kann man das Porenvolumen, d.h. das Gesamtporenvolumen, der dem Gesamtanteil der Hohlräume im Formkörper gleichzusetzen ist, durch den Gesamtanteil der Verbindungen A und B im Gemisch steuern. Ein hoher Anteil von A- und B-Gemisch ergibt auch einen hohen Porenvolumenanteil im Körper. Die Porengröße läßt sich durch das relative Verhältnis der Verbindung A zu B steuern, wobei die Porengröße mit dem Wachsen des relativen Anteils von B zunimmt.

Gemäß der Erfindung lassen sich Gesamtporenvolumen, Porengröße und Porenwandung reproduzierbar einstellen; man ist nicht mehr auf Methoden angewiesen, die sehr unsicher arbeiten, wie Beeinflussung der Abkühlbedingungen, Variieren der Konzentration u.dgl. So ist es möglich, unter sonst gleichen Produktionsbedingungen die Porengröße lediglich durch Variieren des relativen Verhältnisses von A und B gezielt einzustellen. Man kann Formkörper herstellen, die ohne Bedenken auf medizinischem Gebiet eingesetzt werden können sowie in der Lebensmittelindustrie. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt nämlich den Einsatz von Verbindungen, insbesondere von Verbindungen wie Speiseölen, die völlig unbedenklich sind. Ferner wird die Extrahierbarkeit der Körper im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in vielen Fällen erheblich verbessert.

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die beiden Komponenten A und B entweder beide oder jeweils eine im Körper zu belassen und nur eine Komponente oder gar keine Komponente zu extrahieren.

So ist es möglich, das Auftreten von Allergien zu vermeiden, die vorkommen können, wenn bei der medizinischen Behandlung Formkörper eingesetzt werden, die noch Spuren von schädlichen Stoffen enthalten.

Membranen, gemäß der Erfindung hergestellt, können in vielerlei Trennprozessen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft lassen sie sich bei Prozessen verwenden, in denen Hefezellen abfiltriert werden, bei der Weinfiltration, bei der Essigsäureherstellung. Auch ist es möglich, zahlreiche Bakterien mit derart hergestellten Membranen abzufiltrieren.

Es ist ferner besonders vorteilhaft, daß man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Zusatzstoffe wie z.B. mineralische Füllstoffe mitverarbeiten kann, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden. Die Mitverwendung anderer Zusatzstoffe ist möglich.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

In einem beheizbaren Glasgefäß wurde eine Mischung aus 25 Teilen Polypropylen (\bar{M}_w 450 000) und 75 Teilen der gemäß Tabelle 1, Spalte a) jeweils aufgeführten Lösungsmittelmischung bestehend aus Sojaöl mit handelsüblicher Speisequalität und Rizinusöl DAB 8 gelöst. Unter intensiven Rühren und Stickstoffatmosphäre wurde dabei das Polymer-

granulat und Lösungsmittel auf die jeweilige Lösetemperatur (Tabelle 1, Spalte b) gebracht. Deutlich konnte man beobachten, daß bei ca. 155°C das Granulat transparent und mit steigender Temperatur angequollen wurde bis endlich bei Lösetemperatur eine homogene, viskose Lösung entstand.

Um eine einwandfreie Membranausbildung zu gewährleisten, wurde entlüftet.

Tabelle 1:

Versuchs- Nr.	a) Lösungsmittel- mischung Sojaöl/Rizinusöl	b) Löse- temperatur	Art des Beispiels
1	100 % : 0 %	ca. 175°C	nicht erfindungsgemäß
2	95 % : 5 %	ca. 180°C	gemäß der Erfindung
3	90 % : 10 %	ca. 185°C	gemäß der Erfindung
4	80 % : 20 %	ca. 195°C	gemäß der Erfindung
5	70 % : 30 %	ca. 210°C	gemäß der Erfindung

Die so hergestellte Lösung wurde durch die Hohlfadendüse einer Spinnmaschine in ein Spinnrohr extrudiert und zu Hohlfadenförmigen Membranen ausgebildet. Als Innenfüllung fungierte Stickstoff. Nach einer Luftstrecke von ca. 1 cm passierte der Faden das mit Kühlflüssigkeit durchströmte ca. 2 m lange Spinnrohr. Als Abkühlmedium diente das jeweilige Lösungsmittelgemisch in welchem das Polymer gelöst wurde. Die Temperatur wurde auf 50°C gehalten. Die Durchflußgeschwindigkeit war der Spinnengeschwindigkeit angepaßt.

Durch die rasche Abkühlung wurde die Hohlfadenstruktur bei ca. 120°C verfestigt und konnte kontinuierlich aus dem Spinnrohr abgezogen werden.

Die jeweilige Phasentrennungstemperatur und Spinnparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Versuchs- Nr.	Phasentrennungs- temperatur	Schmelzetemperatur/ Düsentemperatur
1	ca. 150°C	190°C
2	ca. 155°C	190°C
3	ca. 158°C	190°C
4	ca. 170°C	190°C
5	ca. 190°C	210°C

Nach der Extraktion des Lösungsmittels mit ca. 50°C warmen Äthanol wurde der Faden bei 50°C getrocknet.

Je nach verwendeter Lösungsmittelmischung erhielt man poröse Membranen mit unterschiedlichem Porenvolumen und Porenstruktur. Ein größerer Anteil Rizinusöl ergab eine höhere Phasentrennungstemperatur und grobporiger Strukturen.

Die wichtigsten Eigenschaften und Kenngrößen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Versuchs- Nr.	Blaspunkt bar	max. Poren- größe µm	Poren- volumen cm³/g	Wasserfluß 0,1 bar g/cm²/min
1	2.5	0.2	kleiner	0.01
2	2,08	0.31		0.45
3	1.41	0.45		0.66
4	1.28	0.50		0.85
5	1.1	0.58	größer	1.16

Die Hohlfäden hatten ein Innenlumen von ca. 300 µm bei einer Wanddicke von ca. 140 µm. Zur Messung des Blaspunktes wurde der Hohlfaden in Äthanol getaucht und von der Innenseite mit Stickstoff beschickt. Gemessen wurde der Druck bei welchem das Äthanol aus den Wandungen des Hohlfadens durch den Stickstoff verdrängt wurde und außenseitig erste Gasperlen zu erkennen waren. Aus dem gefundenen Wert errechnet sich die maximale Porengröße.

$$d_{\max} = \frac{0.63}{P_{\max} \text{ (Blaspunkt)}}$$

Mikroskopische Untersuchungen der Membran bestätigten die gefundenen Meßwerte.

Das Porenvolumen wurde mittels Quecksilber- Porosimetrie bestimmt.

Zur Ermittlung des Wasserflusses wurde der Hohlfaden von innen mit destilliertem Wasser mit einem Druck von 0,1 bar beschickt, nachdem vorher mittels durch Hydrophilierung Äthanol der Wasserdurchfluß ermöglicht wurde.

Beispiel 2

Gemäß in Beispiel 1 beschriebener Verfahrensweise wurde eine 25%ige Polymerlösung, bestehend aus Polypropylen (\bar{M}_w 450 000) und A) Palmkernöl (Löser) bzw. B) Palmkernöl (Löser)/Rizinusöl-(Nichtlöser)-Mischung (66 Teile/34 Teile) hergestellt.

Analog Beispiel 1 wurde auch hier eine Hohlfaden-Spinnanlage zur Membran-Bildung verwendet. Unterschiedlich war das Ab-

kühlmedium. Hier diente dazu eine Mischung aus 66 Teilen Palmkernöl und 34 Teilen Rizinusöl.

Versuchs- Nr.	Lösungs- mittel Palmkernöl/ Rizinusöl	Phasen- trennungs- temperatur ca. °C	Löse- temp. ca. °C	Spinn- temp. ca. °C	Blaspunkt bar
A	100 % / 0%	ca. 150	175	200	2,5
B	66 % / 34%	ca. 180	210	210	1,1

Versuchs- Nr.	max. Porengröße	Art des Beispiels
A	0,25 µm	nicht erfindungsgemäß
B	0,58 µm	gemäß der Erfindung

Beispiel 3

Nach der in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Methode wurde eine Polymerlösung mit Polypropylen (\bar{M}_w 450 000) gefertigt. Als Lösemittel fungierte hier Sojaöl, als Nichtlöser Glycerintriacetat.

Zusammensetzung der Polymerlösung:

25 % Polypropylen

75 % Sojaöl/Glycerintriacetat im Verhältnis 67,5 T :

32,5 Teile.

Bei einer Temperatur von ca. 210°C war eine homogene, viskose Lösung zu erzielen. Der bei einer Spinn-temperatur von ca. 205°C hergestellte Hohlfaden hatte einen Blaspunkt von 1,88 bar, was einer max. Porengröße von 0,34 µm entspricht.

Beispiel 4

In einer Lösungsmittelmischung - bestehend aus 77,5 Teilen Isopropylmyristat und 22,5 Teilen Rizinusöl wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren eine 22,5 %ige Polymerlösung mit Hochdruckpolyäthylen LV 1,37 hergestellt. Bei einer Spinn temperatur von 215°C ergaben die extrudierten Hohlfäden nach Extraktion mit Aceton und Trocknung stabile, hochporöse Strukturen.

Bei der gewählten Lösungsmittelkombination war Isopropylmyristat der Löser-, Rizinusöl der Nichtlöseranteil. Die Phasentrennungstemperatur lag bei ca. 157°C.

Beispiel 5

In einem Glas-Flanschkolben wurden 25 Teile Polyamid 6 und 75 Teile eines Lösungsmittelgemisches - bestehend aus Äthylenglykol und Glycerin eingewogen. In einem Heizbad wurde diese Mischung unter intensivem Rühren in Stickstoffatmosphäre rasch auf die benötigten Temperaturen gebracht um eine homogene Lösung zu erhalten (Tabelle).

Zur Membranbildung strich man diese Polymerlösung auf eine Glasplatte. Die ca. 150 µm dicke Folie wurde rasch in kaltem Wasser abgekühlt. Die anfänglich transparente Lösung erstarrte und wurde dabei mit zunehmender Porenbildung zuerst milchig, dann völlig weiß. Nach kurzer Verweilzeit im Abkühlmedium konnte z.B. mit warmen Aceton bzw. warmen Wasser das Glykol/Glycerin extrahiert werden. Die bei ca. 50°C getrockneten Membranen hatten je nach Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches unterschiedliche Porenstruktur mit verschieden stark ausgeprägter Wasserbenetzbarkeit und Wassersaugvermögen. Mikroskopische Querschnitte bestätigen diese Einflüsse.

15.10.82

- 25 -

A3GW32006

Bei dieser diskontinuierlichen Arbeitsweise ist es vorteilhaft, möglichst kurze Lösezeiten zu verwenden und geringe Wassergehalte der verwendeten Lösemittel zu garantieren, da sonst mit Polymerabbau gerechnet werden muß.

Versuchs- Nr.	Polyamid	LV	Lösungs- mittel- gemisch Äthylen- glykol/ Glycerin %	Löse- tempe- ratur ca. °C	1.Trü- bung ca. °C	Poren- art	Wasser- benetz- barkeit
1	Copolyamid auf Basis 20 % Hexa- methylen- diamin- adipin- säure und 80 % Capro- lactam	3,60	95/ 5	128	100	größer, offener	sehr gut
2	"	3,60	67/33	137	112		
3	"	3,60	33/67	148	122		
4	"	3,60	5/95	158	133	kleiner, geschlos- sener	geringer
5	Perlon LV 2,5		95/ 5	147	130	größer offener	sehr gut
6	"		67/33	157	138		
7	"		33/67	168	147		
8	"		5/95	177	155	kleiner, geschlos- sener	geringer

- 26 -

Beispiel 6

In der in Beispiel 5 ausgeführten Methode wurden 25 Teile Polymethylmethacrylat, wie es von Fa. Röhm unter der Bezeichnung Plexiglasformmasse 7 N zu erwerben ist, in 75 Teilen einer Mischung, bestehend aus 77 % Polyäthylenglycol 66 (Löser) und 23 % Äthylenglykol (Nichtlöser) bei ca. 150°C aufgelöst (Phasentrennungstemperatur ca. 115°C).

Die auf einer Glasplatte ausgestrichene Membran konnte mit warmem Wasser vom Lösungsmittel befreit werden. Nach Trocknung war mittels Mikroskop deutlich hochporöse Struktur zu erkennen.

Beispiel 7

Ausgehend von einem Stammsatz von Polyurethan, hergestellt auf der Basis Polyäthylenglykol 1000, Diphenylmethandiisocyanat und Äthylenglykol in Butyrolacton wurde durch Zugabe von Glycerin als Nichtlöser eine Polymerlösung hergestellt, welche eine Phasentrennungstemperatur von ca. 120°C besaß.

Die Zusammensetzung der Lösung war:

25 % Polyurethan (Feststoff)
75 % Butyrolacton/Glycerin - 77 : 33

Bei der Membranbildung auf einer Glasplatte analog Beispiel 5 bekam man nach Abkühlung unter 60°C eine stabile, zusammenhängende Folie. Nach Extraktion des Lösungsmittelgemisches mit warmem Wasser wurden wasserbenetzbare poröse Strukturen erzielt.

15000

Für die üblichen Polyamide wie Polyamid 6, Polyamid 12, Polyamid 66 und zahlreiche Copolyamide sind folgende Kombinationen möglich:

Verbindung A Dimethylformamid,
 Dimethylacetamid,
 Butandiol-(1.4),
 Hexandiol-(1.6),
 Sorbit,
 Dimethylpropandiol

Als Verbindung B ist hier Glycerintriacetat geeignet.

Hinweise über die Aussagekraft der Quecksilberporosimetrie bei der Charakterisierung von porösen Stoffen, wie sie bei der Untersuchung von Körpern gemäß der Erfindung angewandt wurde, finden sich in Chemie-Ing.-Techn. 38. Jahrg. 1966/Heft 12, Seite 1271-1278.